

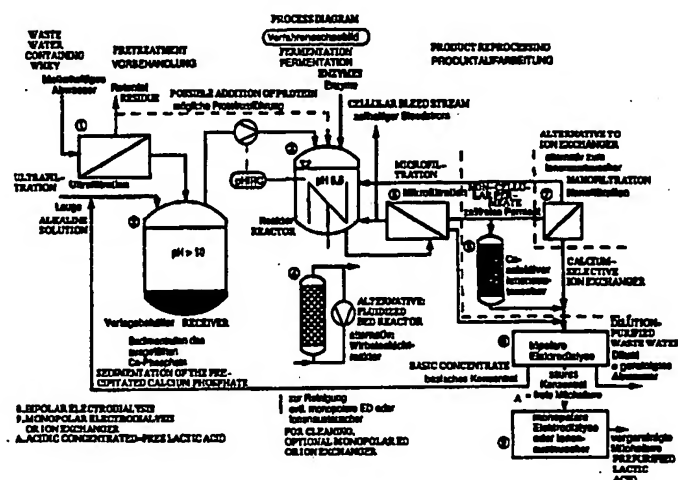
**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C02F 3/28, C12P 7/56</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/33696</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>14. December 1995 (14.12.95)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE95/00722</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>2. Juni 1995 (02.06.95)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 20 033.1      8. Juni 1994 (08.06.94)      <b>DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE];</b> Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>BÖRGARDTS, Peter</b> [DE/DE]; Rotenwaldstrasse 92, D-70197 Stuttgart (DE). <b>KRISCHKE, Wolfgang</b> [DE/DE]; Neue Strasse 46, D-72183 Kirchentellinsfurt (DE). <b>TRÖSCH, Walter</b> [DE/DE]; Egerweg 35, D-70329 Stuttgart (DE).</p> <p>(74) Anwalt: <b>OLGEMÖLLER, Luitgard; Leonhard, Olgemöller, Fricke, Josephspitalstrasse 7, D-80331 München (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.        Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: **METHOD OF PURIFYING WASTE WATER FROM DAIRIES**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM REINIGEN VON MOLKEREIABWASSER**



(57) Abstract

Disclosed is a method of purifying dairy waste water by anaerobic conversion and subsequently separating off the reaction products thus produced, the method comprising the following steps: (a) pretreatment of the waste water with a base; (b) introduction of the pretreated waste water into a fermenter, anaerobic fermentation of the lactose present in the waste water to give lactic acid, and subsequent purification of the fermentation bath; (c) reduction of the lactate concentration in the waste water and concentration of the lactic acid and base by bipolar electro dialysis. Also disclosed is a device for carrying out the invention.

**(57) Zusammenfassung**

Ein Verfahren zum Reinigen von Molkereiabwasser durch anaerobe Stoffumwandlung und Abtrennung der entstehenden Reaktionsprodukte wird offenbart, umfassend die folgenden Stufen: (a) Vorbehandeln des Abwassers mit Base; (b) Einführen des vorbehandelten Abwassers in einen Fermenter, anaerobes Fermentieren der im Abwasser vorhandenen Lactose zu Milchsäure und Nachreinigen der im Fermenter gebildeten Fermentationsbrühe; (c) Abkonzentrieren des Lactats im Abwasser und Aufkonzentrieren von Milchsäure und Base mit Hilfe bipolarer Elektrodialyse. Ferner wird eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens offenbart.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Verfahren zum Reinigen von Molkereiabwasser

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Molkereiabwasser durch anaerobe Stoffumwandlung und  
5 Abtrennung der entstehenden Reaktionsprodukte sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Bei konventionellen Verfahren der Abwasserreinigung werden die abbaubaren Bestandteile entweder anaerob zu Methan und  $\text{CO}_2$  oder  
10 aerob zu  $\text{CO}_2$ , Wasser und Biomasse abgebaut. Dabei geht ein beträchtlicher Teil der in den Abwasserinhaltsstoffen enthaltenen Energie bzw., im Falle des aeroben Abbaus, die gesamte Energie verloren. Beim aeroben Verfahren treten zudem durch die hohe Biomassebildung beträchtliche Schlammengen auf.  
15 Der Hauptnachteil des bekannten anaeroben Abwasserbehandlungsverfahrens liegt in den langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten, die zum Stoffumsatz benötigt werden (max. 1g/lh CSB-Abbau). Eine Übersicht zur anaeroben Behandlung von Molkereiabwässern geben Temper et al. in "Berichte aus  
20 Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen", Technische Universität München, 1986, Nr. 67.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Reinigen von Abwässern aus  
25 milchverarbeitenden Betrieben und insbesondere von molkehaltigen Abwässern bereitzustellen, bei welchem die Hauptkohlenstoffquelle nicht in Methan,  $\text{CO}_2$  und Wasser, sondern in organische Säure umgewandelt wird, so daß ein Großteil der in den Ausgangssubstanzen enthaltenen Energie erhalten bleibt. Mit  
30 Hilfe der erfindungsgemäßen Lösung dieser Aufgabe erhält man ein Abwasser mit nur geringer CSB-Belastung sowie Milchsäure, die wiederum in der Lebensmittelindustrie, in der Landwirtschaft oder in der chemischen Industrie Verwendung finden kann.

35 Die Herstellung von Milchsäure aus Molke ist bekannt. Verfahren hierfür sind in der EP0265409 A1 und in der FR2555200 beschrieben. Allerdings ist der Zweck dieser Verfahren die kostengünstige Herstellung des Produkts aus Substraten auf

Molkebasis. Sie unterscheiden sich daher in wesentlichen Merkmalen von der nachstehend näher beschriebenen Erfindung.

Im folgenden werden die beigefügten Figuren kurz erläutert.

5

Figur 1 ist ein Verfahrensschaubild, das schematisch eine beispielhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einigen Varianten zeigt.

10 Figur 2 zeigt die Konzentration von gelösten Calcium- und Phosphationen (jeweils in mg/l) in Abhängigkeit vom während der Vorbehandlung eingestellten pH-Wert.

Figur 3 zeigt den transmembranen Fluß bei der Filtration eines  
15 mit L. casei fermentierten Molkepermeats in Abhängigkeit von der Zeit, mit oder ohne Vorbehandlung mit Base  
(Mikrofiltrationsmembran Carbosep M20, (Hersteller: Rhône-Poulenc) 0,2 mm nomineller Porendurchmesser, 1 bar, 1 m/s).

20 Figur 4 zeigt die Bildung von Milchsäure aus Molkepermeat (P) mit unhydrolysiertem und im Reaktor mit Alcalase hydrolysiertem Molkeeiweiß (M).

Figur 5 zeigt die Produktivitäten verschiedener Reaktorsysteme  
25 bei verschiedenen Lactosekonzentrationen.

Figur 6 zeigt einen Vergleich von Ultrafiltration und Mikrofiltration bei Filtration von L. casei aus Molkefermentationslösung bei gleichen Bedingungen (1 bar, 1m/s)  
30 Carbosep M 20 (0,2 mm) und Carbosep M9 (300000 Dalton)  
(Hersteller: Rhône-Poulenc).

Figur 7 zeigt eine mögliche Konfiguration der bipolaren Membranen in der dritten Stufe des erfindungsgemäßen  
35 Verfahrens.

Figur 8 zeigt den Einfluß der Milchsäurekonzentration im Abwasser auf die Elektrodialyseleistung.

Figur 9 zeigt die Abnahme des CSB-Wertes im Abwasser bei bipolarer Elektrodialyse von batchweise zugeführter (vorgereinigter) Fermentationsbrühe.

Figur 10 zeigt die Gewinnung von freier Milchsäure und Natronlauge durch bipolare Membranen.

Figur 11 zeigt die im Text näher beschriebene Verfahrensweise bei der Elektrodialyse zur kombinierten Abwasserreinigung und Produktgewinnung (batchweise Zuführung der Fermentationsbrühe).

Figur 12 zeigt die Abtrennung von Salzen aus Milchsäure durch eine nachgeschaltete monopolare Elektrodialyse (mit Chlorid angereicherte Fermentationslösung).

Figur 13 zeigt in schematischer Weise beispielhaft eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt im wesentlichen drei Stufen: In der ersten Stufe wird das Abwasser mit Base vorbehandelt. In der zweiten Stufe wird das vorbehandelte Abwasser in einen Fermenter eingeführt, wo die enthaltene Lactose zu Milchsäure fermentiert wird, und die gebildete Fermentationsbrühe wird nachgereinigt. In der dritten Stufe erfolgt das Abkonzentrieren der Milchsäure im Abwasser und das Aufkonzentrieren von Lactationen und Base mit Hilfe bipolarer Elektrodialyse.

Der Begriff "Milchsäure" wird vorliegend in weitem Sinne verwendet und umfaßt alle chemischen Formen des Lactats (so die Säure selbst, deren Salze bzw. die Lactat-Anionen) in Abhängigkeit von den jeweils gewählten bzw. herrschenden Bedingungen, insbesondere vom pH-Wert.

Alle Abwässer einer Molkerei, die Milch- oder Molkereste enthalten, können für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden. Bevorzugt wird jedoch das bei der Ultrafiltration von

molkehaltigen Abwässern anfallende Permeat eingesetzt. Für die Ultrafiltration wird (zur Sterilfiltration und zur Proteingewinnung) eine Ausschlußgrenze von 15000 bis 30000 empfohlen. Eine sterile Abnahme und Zufuhr zum Puffertank ist damit bei ansonsten sachgerechter Durchführung gewährleistet.

Das Abwasser wird in der ersten Stufe mit Base behandelt, vorzugsweise mit wäßriger Base. Als Base eignen sich Alkalihydroxide, Alkalicarbonate und/oder Ammoniumverbindungen. Ganz besonders bevorzugt ist es, als Base diejenige alkalische Lösung zu verwenden, die in der dritten Stufe bei der Aufkonzentrierung der Filtrate anfällt. Dadurch kann auf den Zusatz externer Chemikalien (die möglicherweise die CSB-Belastung des Abwassers wieder erhöhen würden) weitestgehend oder sogar ganz verzichtet werden. Die zugeführte Basenmenge sollte ausreichen, um einen Teil, möglichst den größten Teil der im Abwasser vorhandenen  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen auszufällen (siehe Figur 2). Es ist bevorzugt, daß der pH-Wert des Abwassers auf  $\geq 7$  eingestellt wird. In einer Ausführungsform des Verfahrens wird das Abwasser auf einen pH von  $\geq 10$  eingestellt und in einen Vorlagebehälter eingefüllt, in dem das ausfallende Calciumphosphat sedimentiert. Selbstverständlich kann die Abtrennung des Calciumphosphates auch durch Zentrifugation oder Filtration, in einem Hydrozyklon oder durch andere vergleichbare Maßnahmen erfolgen.

In einer spezifischen Ausführungsform wird die oben beschriebene Basenbehandlung in mindestens einem Puffertank (Vorlagebehälter) durchgeführt. Dieser ist mit einem Rührwerk und einer Temperierung ausgestattet. Er ist möglichst sterilisierbar und sollte mit einer pH-Regulierung oder zumindest mit einem pH-Meßgerät ausgestattet sein. Er hat eine Öffnung im Boden des Behälters zum Abzug des ausgefallenen Calciumhydrogenphosphats und möglicher anderer Niederschläge und einen weiteren Abzug, der höhenverstellbar ist und zur Entnahme des Permeats dient. Zwei (oder auch mehr) solcher Puffertanks (Vorlagebehälter) können wechselweise betrieben werden. Ein Puffertank dient dann jeweils zur Beschickung des Fermenters. Der andere Tank wird

befüllt, und der entsprechende pH-Wert wird eingestellt und das Calciumhydrogenphosphat und dergleichen abgetrennt.

Vorteile der erfindungsgemäßen Abwasservorbehandlung sind die  
5 deutliche Absenkung der Phosphatbelastung im Abwasser und die  
Vermeidung von Fouling- und Scalingproblemen bei denjenigen  
nachfolgenden Verfahrensschritten, die den Einsatz von Membranen  
erfordern (z.B. Mikrofiltration (siehe Fig. 3) oder  
Elektrodialyse), sowie die Verringerung der Sterilitätsprobleme  
10 im Pufferbehälter. Außerdem treten keine unerwünschten  
Ausfällungen während der Fermentation auf, da nur lösliche  
Milchsäuresalze gebildet werden.

Das wie voranstehend beschrieben vorbehandelte Abwasser wird nun  
15 in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens einem  
Fermentationsreaktor (Fermenter) zugeführt. Es ist  
wünschenswert, daß im Fermenter ein für die Fermentations-  
Organismen optimaler oder zumindest günstiger pH-Wert,  
beispielsweise ein pH-Bereich von 6,0 bis 6,5, eingestellt und  
20 aufrechterhalten wird. Dies kann auf mehreren Wegen erfolgen:  
Einmal kann, wie im Stand der Technik beschrieben, eine  
Regulation des pH-Wertes im Fermenter durch die Zudosierung von  
Base in den Fermenter selbst erfolgen. Bevorzugt ist jedoch eine  
Ausführungsform, bei der der pH-Wert im Fermenter über eine  
25 Regulation des Volumens des in den Fermenter einströmenden,  
alkalisch eingestellten Abwassers einreguliert wird. Dies kann  
mit Hilfe eines pH-Statens erfolgen, der den pH-Wert im Fermenter  
mißt und die Zudosierung des Abwassers automatisch so reguliert,  
daß die im Fermenter produzierte Milchsäure neutralisiert und  
30 der pH auf dem zuvor beschriebenen Wert gehalten wird. Dadurch  
wird eine automatische Einstellung auf einen gewünschten  
Stoffumsatz und damit eine im wesentlichen konstante  
Produktkonzentration erzielt. Der Reaktor sollte ferner  
bevorzugt einen Füllstandsregler aufweisen, um ein konstantes  
35 Füllstandsniveau zu gewährleisten.

Bei einer Abnahme der mikrobiellen Umsatzrate, z.B. durch Betriebsstörungen oder Kontaminationen, regelt sich der Zulauf automatisch herunter, die Produktkonzentration bleibt aber gleich. Steigt die biologische Aktivität im Fermenter wieder, so wird der Zustrom automatisch wieder erhöht. Bei bekanntem Lactosegehalt im Zulauf ermöglicht diese Ausführungsform der Erfindung, die Fermentation automatisch bei Substratvolumsatz zu betreiben. Die pH-Statistierung hat außerdem den Vorteil, daß sich bei der weiteren Aufarbeitung der Milchsäure eine konstante Zulaufkonzentration des Produktes ergibt und durch den Vollumsatz im Fermenter ein Bewachsen nachgeschalteter Filtrations- und Elektrodialysemembranen verhindert wird (was zu einer Verbesserung der transmembranen Filtratflüsse führt), und die maximal erreichbare CSB-Minderung im Abwasser erreicht werden kann.

Im Fermenter werden die im Abwasser vorhandene Lactose sowie evtl. andere Zucker mit Hilfe von Milchsäurebakterien homofermentativ zu Milchsäure umgesetzt.

Milchsäurebakterien nutzen nur ein sehr kleines Spektrum der in der Natur vorhandenen Stoffwechselwege zum Abbau von Nährstoffen aus: Sie wandeln bestimmte Zucker wie Lactose anaerob in Milchsäure um und gewinnen aus dieser Reaktion Energie für Wachstum und die Aufrechterhaltung der Zellfunktion. Der Abbau des Zuckers und das Wachstum der Organismen sind weitgehend miteinander gekoppelt und finden gleichzeitig statt.

Die Wahl des oder der Stämme für das erfindungsgemäße Verfahren ist beliebig, jedoch handelt es sich bei den Milchsäurebakterien vorzugsweise um Organismen aus den Gattungen Lactobacillus, Lactococcus und Streptococcus.

Das Wachstum der Milchsäurebakterien ist in hohem Maße vom Vorhandensein bestimmter Zusatzstoffe abhängig. Insbesondere sind dies Vitamine, Spurenelemente und Stickstoff in organischer Form, d.h. in Form von (hydrolysierten) Proteinen, Peptiden und Aminosäuren. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung



kann bei der Umsetzung der Lactose zu Milchsäure auf den Zusatz derartiger Zusatzstoffe und insbesondere auf den einer organischen Stickstoffquelle für die Milchsäurebakterien ganz oder größtenteils verzichtet werden. Die bekannten Verfahren zur  
5 Milchsäureherstellung aus Molkepermeat beschreiben die Notwendigkeit einer solchen Zugabe externer Stickstoffquellen wie beispielsweise Hefeextrakte, Maisquellwasser und dergleichen (siehe EP 0 265 409 A1 und 0 393 818 A1). Erfindungsgemäß kann die Zugabe von stickstoffhaltigen Verbindungen dann ganz oder  
10 zum größten Teil unterbleiben, wenn die im Abwasser vorhandenen, stickstoffhaltigen Substanzen, die natürlicherweise nicht oder nur langsam von Milchsäurebakterien verstoffwechselt werden können, während der Fermentation oder bereits zuvor in solche Stoffe überführt werden, die von den Organismen relativ rasch  
15 genutzt werden können. So können Proteine hydrolysiert werden, beispielsweise durch Zusatz von Enzymen wie z.B. Proteasen, die wahlweise direkt in den Fermenter eingebracht oder in einer früheren Verfahresstufe zugeführt werden können. Geeignet sind Proteasen, die bei den vorliegenden Fermentationsbedingungen  
20 aktiv sind, z.B. HT Proteolytic 200 (Solvay), Neutrase und Alcalase (Novo Nordisk) (siehe Figur 4). Alternativ kann die Stickstoffquelle auch durch Säurehydrolyse oder dgl. erzeugt werden. Die Temperatur im Fermenter wird in Abhängigkeit von den gewählten Mikroorganismen eingestellt. Sie kann beispielsweise  
25 30-45° C betragen.

Die Fermentation selbst kann in einem beliebigen Fermentationsreaktor durchgeführt werden, beispielsweise in einem Wirbelschichtreaktor, in dem die Mikroorganismen auf  
30 porösem Sinterglas oder anderen, möglichst inerten Trägern immobilisiert sind, oder in einem Rührkesselreaktor. Der Reaktor ist bevorzugt in Edelstahl ausgeführt. Um hohe Produktivitätsraten zu erzielen, ist es empfehlenswert, den Rührkesselreaktor mit einem Zellrückhaltesystem auszustatten.  
35 Dies führt zu deutlich höheren Produktivitäten (siehe Figur 5). Es erfolgt ein bis zu 20mal so schneller CSB-Umsatz im Vergleich zu den bekannten anaeroben Abwasserbehandlungsverfahren. Für die Zellrückführung wird ein Teilstrom aus dem Fermenter entnommen

und im Kreislauf über eine Zellabtrennstufe geführt. Die Zellabtrennung kann durch Membranverfahren oder durch Zentrifugation bewirkt werden. Wird mit einem Wirbelschichtreaktor gearbeitet, kann am Kopf des Reaktors ein Volumenstrom abgezogen und unten in den Reaktor zentral eingeführt werden, um das Wirbelbett zu fluidisieren. Ein weiterer Volumenstrom kann abgeführt werden, um das Reaktorvolumen konstant zu halten.

Für die Zellabtrennung sind Membranverfahren bevorzugt. Aus dem Zellabtrennmodul wird ein zellfreier Permeatstrom abgezogen. Daneben ist ein Bleedstrom vorgesehen, der zellhaltige Fermentationsbrühe führt und direkt hinter der Filtrationseinheit oder direkt aus dem Fermenter abgezogen werden kann. Durch Variation des Verhältnisses von Bleed- zu Permeatstrom kann der gewünschte Aufkonzentrierungsgrad eingestellt werden. Dabei ist das sog. Rückführverhältnis definiert als

20

Permeatstrom

$$R = \frac{\text{Permeatstrom}}{\text{Permeatstrom} + \text{Bleedstrom}}$$

Betrachtet man die Fermenterbilanzgleichung für die Biomasse, so wird der große Einfluß des Rückführverhältnisses R auf das System ersichtlich. Man erhält die Differentialgleichung:

$$V_R \frac{dx}{dt} = V_R (\mu - k_d) x - D V_R (1-R) x$$

30

x Biomasse (g/l)

 $V_R$  Reaktorvolumen (l) $k_d$  Sterbeterm (1/h)

D Durchflußrate (1/h)

 $\mu$  Wachstumsrate (1/h)

t Zeit

35

Mit steigendem Rückführverhältnis steigt die Biomassekonzentration im System an, und man erhält bei gleichen Durchflußraten ein Vielfaches der submersen Biomasse. Da der Lactoseumsatz im allgemeinen der Biomasse selbst und dem Biomassewachstum proportional ist, ergibt sich mit höheren Biomassekonzentrationen ein höherer Substratverbrauch pro Reaktorvolumen, d.h. eine bessere Umsatzrate und damit eine bessere Produktbildungsrate. Auf der anderen Seite ist es unerwünscht, den Reaktor bei vollständiger Zellrückhaltung zu betreiben, da in einem solchen Fall Veränderungen der Kulturen durch den entsprechenden Selektionsdruck und dadurch Verschiebungen im Produktspektrum zu erwarten sind. Außerdem konzentrieren sich unerwünschte Substanzen, die durch das Medium in den Reaktor gelangen, sehr stark auf. Diese haben ungünstige Auswirkungen auf das biologische und das verfahrenstechnische System.

Das Zellrückhaltesystem wird durch den Umlaufvolumenstrom aus dem Fermenter gespeist. Es kann mit Ultrafiltrationsmembranen betrieben werden. Bevorzugt ist es allerdings, Mikrofiltrationsmembranen zu verwenden, da wegen des deckschichtkontrollierten Verfahrens auch mit diesen Membranen eine vollständige Abtrennung aller Komponenten erreicht werden kann, gleichzeitig jedoch bei gleichem Energieeintrag höhere transmembrane Flüsse erzielt werden, wodurch die benötigte Membranfläche verringert werden kann (siehe Figur 6). Außerdem ermöglicht der Einsatz von Mikrofiltrationsmembranen das Arbeiten bei niedrigeren Drücken. Es werden bevorzugt keramische Mehrkanalrohrmodule mit einem Porendurchmesser von etwa 0.2  $\mu\text{m}$  eingesetzt, die in Edelstahlgehäusen angeordnet sind. Es sind aber auch andere Module, Membranmaterialien und Porendurchmesser möglich. Die Verrohrung sollte bevorzugt in Edelstahl ausgeführt werden. Die Filtrationseinheit sollte mit einer Vorrichtung zur externen Rückspülung der Module ausgestattet sein. Die Rückspülung kann durch einen permeatseitigen Druckstoß erfolgen, der durch sterilfiltrierte Druckluft auf einen Zwischenbehälter erzeugt werden kann. Vor und hinter den Filtrationsmodulen sind bevorzugt Drucksensoren und Volumenstrommeßgeräte angebracht.

Die Filtrationseinheit kann mehrsträngig und ganz besonders bevorzugt zweisträngig ausgelegt sein, um ein Modul bei Bedarf zu reinigen und trotzdem die Filtration nicht zu unterbrechen. Die Anlage ist bevorzugt CIP-fähig. Der Bleedstrom kann durch  
5 eine Verhältnismengenregelung in ein bestimmtes Verhältnis zum Permeatstrom aus der Filtrationseinheit gesetzt werden. Das Permeat wird bevorzugt kontinuierlich der Elektrodialyse (siehe unten) zugeführt, und zwar bevorzugt direkt über eine Nanofiltrationseinheit oder über einen selektiven  
10 Ionenaustauscher.

Der Ionenaustauscher wird eingesetzt, um die zellfreie Fermentationsbrühe von evtl. noch vorhandene Calcium-Resten zu befreien. Gut geeignet sind hier beispielsweise die schwach  
15 sauren makroretikulären Kationenaustauscherharze Duolite XE 702 oder Duolite C 467 von der Firma Rohm & Haas, Paris. Durch ihre speziellen reaktiven Gruppen binden diese Ionenaustauscher bevorzugt zweiwertige Ionen, wie Calcium und Magnesium, während sie die einwertigen Ionen, die während der dritten  
20 Verfahrensstufe der Abwasserreinigung und Milchsäuregewinnung nicht störend interferieren, weitestgehend passieren lassen. Bei Einsatz des Ionenaustauschers läßt sich die Calciumkonzentration der Fermentationsbrühe sehr weit senken, beispielsweise auf unter 5 ppm. Da Elektrodialysmembranen, wie sie nachfolgend  
25 während der dritten Stufe eingesetzt werden, im allgemeinen empfindlich gegenüber dem Ausfallen von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  im basischen Konzentrat sind, ergibt sich hierdurch der Vorteil, daß die verwendeten Membranen eine wesentlich längere Standzeit aufweisen. Das Ionenaustauscherharz befindet sich in einer,  
30 bevorzugt aber in zwei (oder auch mehr) Ionenaustauschersäulen, die wechselweise kontinuierlich vom Permeatstrom der Filtration durchströmt werden. Hinter der Austauschersäule sollte sich ein Meßgerät zur Messung der Beladung des Austauschers befinden. Ist ein Austauscher beladen, kann automatisch auf die zweite bzw.  
35 eine andere Säule umgeschaltet werden, so daß der Elektrodialyse ein kontinuierlicher Strom zugeführt wird. Die Ionenaustauscher werden durch Säure und Lauge regeneriert, die nach Beladung des Ionenaustauschermaterials durch die jeweils nicht im Betrieb

befindliche(n) Austauschersäule(n) geleitet werden.

Alternativ oder zusätzlich zur Verwendung eines Ionenaustauschers kann eine Nanofiltrationseinheit eingesetzt werden. Die Nanofiltrationseinheit besteht aus einer Hochdruckpumpe und Filtrationsmodulen, die mit Nanofiltrationsmembranen ausgestattet sind. Es eignen sich solche Nanofiltrationsmembranen, die Calcium und Lactose zurückhalten, Milchsäure jedoch im wesentlichen passieren lassen. Als Beispiel sei hier die Filmtec Membran XP 45 (Fa. Dow Chemical) genannt. Diese zeigt eine Rückhaltung von bis zu 99 % für Lactose und Calcium, wohingegen das Lactat nur mit 30% zurückgehalten wird. Enthält das Abwasser beispielsweise nach der Vorbehandlung im Reaktor noch eine Konzentration von 1,15 g/l Calcium, so kann die Calciumkonzentration auf 40 ppm gesenkt werden. Bevorzugt werden Drücke zwischen 5 und 20 bar eingestellt. Das Retentat der Nanofiltration wird vorzugsweise in den Fermenter zurückgeführt. Ein weiterer Vorteil dieser Verfahrensführung ist es, daß eventuell vorhandene Lactose, die die Nanofiltrationsmembran nicht passieren kann, mit dem Retentatstrom wieder zurück in den Fermenter geführt wird und somit auch bei unvollständigem Umsatz im Fermenter das Abwasser nicht belasten kann. Alternativ erfolgt eine Aufkonzentrierung und entsprechende kontinuierliche Abführung des Retentats. Das Permeat wird der Elektrodialyseeinheit zugeführt.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung schließt sich der Verfahrensschritt der Nanofiltration direkt an den Verfahrensschritt der Fermentation der Lactose an, d.h., die den Reaktor verlassende Flüssigkeit wird nicht durch eine Mikrofiltrationseinheit oder dergleichen geführt. In dieser Ausführungsform kann auch auf das Durchleiten der Flüssigkeit durch einen Ionenaustauscher verzichtet werden. Zellen, Lactose und Calcium werden von der Nanofiltrationseinheit zurückgehalten. Die den Reaktor verlassende Flüssigkeit wird nur einem einzigen Verfahrensschritt unterworfen, nämlich einer Nanofiltration, wobei ein Permeat gewonnen wird, das in seiner Zusammensetzung ein ideales Produkt für die weitere Aufarbeitung

ist. Diese Ausführungsform ist besonders empfehlenswert, wenn druckunempfindliche Organismen eingesetzt werden.

Sowohl die erste als auch die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens, die Vorbehandlung und die Fermentation mit Nachreinigung der Fermentationsbrühe, können diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt werden sie jedoch kontinuierlich betrieben.

Die dritte Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens, die Abkonzentrierung der Milchsäure im Abwasser und damit die Erzeugung eines Abwassers mit einer nur sehr geringen CSB-Belastung, erfolgt durch Elektrodialyse mit bipolaren Membranen. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, gleichzeitig freie Säure in hoher Konzentration und Reinheit direkt aus der Fermentationslösung zu gewinnen. Dabei entsteht als drittes Produkt Lauge, die bevorzugt der pH-Erhöhung während der Vorbehandlung des Abwassers dient, wie voranstehend beschrieben, bzw. für die pH-Regelung im Fermenter eingesetzt werden kann.

Membranen für die bipolare Elektrodialyse sind bekannt. Im einfachsten Falle sind sie aus Laminaten zweier ionenselektiver Membranen entgegengesetzter Polarität aufgebaut. Der gesamte Potentialabfall über die Membran setzt sich aus den Einzelwiderständen der Membranen und dem Widerstand der Lösung zwischen den Membranen zusammen. Daraus ergibt sich, daß die Dicke des Zwischenraums zwischen den Membranen wünschenswerterweise möglichst gering ist. Deshalb werden im vorliegenden Verfahren besonders bevorzugt solche Membranen verwendet, wie sie z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 4211267 A1 offenbart sind. Dies sind Mehrschichtmembranen mit einer anionenselektiven und einer kationenselektiven Schicht, die hergestellt wurden, indem eine erste ionenselektive Schicht aus einer ersten Polymerlösung in Gegenwart einer solchen Menge an Wasserdampf erzeugt wird, daß einerseits eine Kondensation des Wassers vermieden und andererseits die Mischungslücke im Phasendiagramm Polymer/Lösungsmittel/ Wasser erreicht wird, worauf nach Entfernung des Lösungsmittels auf derjenigen Seite

dieser ersten ionenselektiven Schicht, die dem Wasserdampf ausgesetzt worden war, eine zweite ionenselektive Schicht mit entgegengesetzter Ladung erzeugt wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens können bipolare Membranen hergestellt werden, bei denen die Dicke der ladungsneutralen Zwischenschicht zwischen der anionen- und der kationenselektiven Schicht sehr gering ist. Die bevorzugten Membranen besitzen trotz des sehr geringen Widerstandes chemische Eigenschaften und eine Permselectivität, die mit denen anderer Membranen vergleichbar sind.

10

Die Verwendung der bipolaren Elektrodialyse zum Reinigen von Milchsäure ist Stand der Technik (siehe EP 0393818 A1 und 0346983 A2). Eine mögliche Konfiguration der bipolaren Membranen im erfindungsgemäßen Verfahren ist in Fig. 7 dargestellt. Das Filtrat der Fermentationslösung zirkuliert im Diluatkreislauf. Entsprechend ihrer Ladung wandern die Lactatanionen in den sauren und die Natriumionen in den basischen Kreislauf. Die Einstellung der pH-Werte in den beiden Kreisläufen erfolgt durch die beiden bipolaren Membranen. Aus dem sauren Kreislauf kann dann die freie Milchsäure abgezogen werden und aus dem basischen die gebildete Lauge, die, wie bereits zuvor beschrieben, rückgeführt und frisch zugeführtem Abwasser zur pH-Erhöhung zugesetzt werden kann.

25

Die Gewinnung von möglichst reiner, möglichst hochkonzentrierter Milchsäure bzw. von ebensolchem Lactat als Produkt ist nicht das vorrangige Ziel der vorliegenden Erfindung. Vielmehr ist dies vor allem das Erzeugen von Abwasser mit möglichst geringen CSB-Werten. Dabei ist es selbstverständlich wünschenswert, gleichzeitig Milchsäure in hoher Konzentration und guter Reinheit zu gewinnen. Da bei sinkenden Konzentrationen im Diluat - also niedrigen CSB-Werten im Abwasser - die Stromausbeuten und die maximal erreichbare Aufkonzentrierung der sauren und basischen Produkte deutlich abnehmen, kann man nicht beide Ziele zusammen durch einfache bipolare Elektrodialyse mit jeweils guten Resultaten erreichen (siehe Fig. 8). Es wird deshalb als besonders bevorzugt vorgeschlagen, die bipolare Elektrodialyse wie folgt durchzuführen: Die Fermentationsbrühe wird batchweise,

35

d.h. diskontinuierlich, auf die gewünschte Abwasserkonzentration abkonzentriert. Die CSB-Abnahme ist in Fig. 9 dargestellt. Dabei werden das saure und das basische Konzentrat bis zur maximalen Produktkonzentration aufkonzentriert (Fig. 10). Während dieses 5 Verfahrensschritts wird kontinuierlich Wasser durch die Membranen transportiert. Deshalb können die anfallenden Produktströme (Lauge und Milchsäure) kontinuierlich und mit konstanter Konzentration abgenommen werden (Fig. 11). Die Produkte dieses Verfahrensschrittes fallen also kontinuierlich 10 an; dementsprechend kann die angefallene Lauge wieder kontinuierlich dem Abwasser während der AbwasserVorbehandlungsstufe zugeführt werden, wenn diese ebenfalls kontinuierlich durchgeführt wird. Auch kann die gewonnene Milchsäure zusätzlich in weiteren kontinuierlichen 15 Verfahrensschritten aufgereinigt werden. Wird eine niedrigere Produktkonzentration als die maximale gewünscht, so kann im Konzentratkreis durch Wasser verdünnt oder das Konzentrat ebenfalls im Batch-Verfahren gewonnen werden.

20 Die Elektrodialyseeinheit umfaßt ein oder mehrere Elektrodialysestacks, in denen die monopolaren Ionenaustauschermembranen und die bipolaren Membranen entsprechend angeordnet sind. Die oben beschriebene, bevorzugte Elektrodialyse mit diskontinuierlichem Ablauf bei 25 kontinuierlichem Anfall der aufgearbeiteten Fermentationsbrühe kann wie folgt realisiert werden: Es sind 4 Behälter um die Elektrodialysestacks angeordnet. Darunter sind zwei Diluatbehälter, wobei immer einer durch den kontinuierlich anfallenden Zulaufstrom gefüllt wird und der zweite im Kreislauf 30 über das Elektrodialysem modul gepumpt wird. Der Diluatkreislauf ist bevorzugt mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät ausgestattet. Bei Unterschreiten eines bestimmten Wertes wird auf den zweiten, inzwischen gefüllten Behälter umgeschaltet. Der entsalzte Behälter wird automatisch geleert und dann wieder mit frischem 35 Zulauf gefüllt. Durch die Verfahrensweise erfolgt ein Übergang von kontinuierlichem Betrieb auf zyklischen Batch-Betrieb. In den beiden anderen Behältern befinden sich die Produkte Milchsäure und die Lauge. Die Lösungen werden aus den Behältern



auch im Kreislauf über die Elektrodialysestacks gepumpt. Im Milchsäurekreislauf sind ein pH- und ein Leitfähigkeitsmeßgerät eingebaut. Im Laugekreislauf ist nur ein Leitfähigkeitsmeßgerät eingebaut. In allen drei Kreisläufen wird vor dem Eintritt in  
5 das Modul der Druck gemessen. Aus den beiden Behältern kann ein kontinuierlicher Strom abgenommen werden, oder aber es kann auch bis zu einer gewünschten Konzentration aufkonzentriert werden und dann werden die Behälter im zyklischen Batch-Betrieb bis zu einer bestimmten Restmenge geleert. Die Elektrodialyse wird  
10 meist entweder in Kunststoff oder in Edelstahl ausgelegt. Eine CIP-Reinigungsmöglichkeit ist bevorzugt vorgesehen. Selbstverständlich kann die Zahl der Behälter höher sein, wie der Fachmann leicht erkennen kann, z.B. wenn die Anlagengröße bzw. der Durchsatz mehr parallele Ströme erfordert.

15 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden während der bipolaren Elektrodialyse angrenzend an das Diluat Kationenaustauscher-Membranen mit niedrigen Transportzahlen für Calcium angeordnet. Der Vorteil dieser  
20 Ausführungsform ist die Standzeiterhöhung der Elektrodialysemembran. Auch kann hierbei der weiter oben beschriebene calciumselektive Ionenaustauscher, durch den die Fermentationsbrühe zum Nachreinigen geleitet wird, kleiner dimensioniert sein oder sogar weggelassen werden. Als  
25 Kationenaustauscher-Membran zur Verwendung in der bipolaren Elektrodialyse eignet sich beispielsweise die Membran Neosepta CMS der Firma Tokuyama Soda, die für Calcium und Magnesium nur eine Transportzahl von 0,1 gegenüber 0,9 für die vorhandenen Natrium- und Kaliumionen hat. Dadurch wird der Transport von  
30 Calciumionen in die Konzentratkammer deutlich verlangsamt und vermindert.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Elektrodialyse zweistufig durchgeführt werden, wobei die  
35 Fermentationsbrühe in einer ersten Stufe einer bipolaren Elektrodialyse unterworfen wird, in der sie kontinuierlich abkonzentriert wird, jedoch nur auf etwa 10 bis 15 g/l Diluatkonzentration. In einer zweiten Stufe wird eine monopolare

Elektrodialyse durchgeführt, in der die Abkonzentrierung auf die gewünschte Abwasserkonzentration, vorzugsweise in Batch-Fahrweise, erfolgt. Das in der zweiten Stufe gewonnene Natriumlactat kann zum Feedstrom der ersten Elektrodialyse-Stufe rückgeführt werden, um dort die Eingangskonzentration an Lactat zu erhöhen. Alternativ kann das Natriumlactat als Produkt gewonnen werden. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird auch die zweite Elektrodialyse als bipolare Elektrodialyse betrieben, wobei dann bevorzugt die Produkte zumindest teilweise den Produktströmen aus der ersten Einheit wieder zugemischt werden.

Mit Hilfe des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Abwasser weitgehend gereinigt. So läßt sich beispielsweise der CSB-Wert um 85 bis 95 % senken und freie Milchsäure in einer Konzentration von ungefähr 200 g/l gewinnen. Die Laugenkonzentration kann dabei etwa 2 mol/l erreichen.

Die wie vorstehend beschriebene gewonnene Milchsäure kann auf Wunsch weiter gereinigt werden. So können beispielsweise die neben Lactat im sauren Konzentrat aus dem Abwasser aufkonzentrierten anderen Ionen durch eine nachgeschaltete monopolare Elektrodialyse abgetrennt werden. Erfindungsgemäß wird bei diesem Reingungsschritt ein pH-Wert von etwa 2-3 eingehalten, weil die Milchsäure mit einem pKs-Wert von 3,9 unter diesen Bedingungen fast vollständig undissoziiert vorliegt. In älteren Verfahren zur Fermentation von Molke wurde vorgeschlagen, die Molke durch Elektrodialyse zu entsalzen. Allerdings mußte man dabei Verluste an dem gewünschten Produkt Milchsäure hinnehmen. Wird, wie vorliegend vorgeschlagen, eine Entsalzung durch monopolare Elektrodialyse erst nach der bipolaren Elektrodialyse durchgeführt, fallen die Verluste an Milchsäure wesentlich geringer aus, als wenn die Salze vor der Fermentation abgetrennt werden (Figur 12). Ein weiterer Vorteil ist, daß die Salze während der Fermentation den Organismen für deren Metabolismus zur Verfügung stehen, wenn sie nicht bereits vor der Fermentationsstufe abgetrennt wurden.

Auch die gewonnene Lauge kann einer Reinigung durch monopolare Elektrodialyse unterworfen werden.

Nachstehend soll das erfindungsgemäße Verfahren anhand einer schematischen Darstellung einer spezifischen Ausführungsform mit einigen Varianten beispielhaft erläutert werden (siehe Figur 1). Auch wird eine Ausführungsform der Vorrichtung näher beschrieben (siehe Figur 13).

Das Verfahrensschaubild in Figur 1 zeigt die Zuführung eines molkehaltigen Abwassers in eine Ultrafiltrationseinheit (1). Während das Retentat entfernt wird, wird das Permeat im Vorlagebehälter (2) mit Base auf  $\text{pH} > 10$  versetzt und das ausgefallene Calciumphosphat sedimentiert.

Aus diesem Behälter abgezogene Flüssigkeit wird - unter Einstellung des Zustrom-Volumens durch einen pH-Stat in im Reaktor - in einem Fermentationsreaktor (3), ausgestattet mit einem Rührwerk, bei einem pH-Wert von 6,5 fermentiert, wobei der Zusatz von Protein möglich ist. Alternativ kann die Fermentation in einem Wirbelschichtreaktor (4) erfolgen. Die Fermentationsbrühe wird einer Mikrofiltrationseinheit (5) zugeführt, und der zellhaltige Bleedstrom wird teilweise in den Fermenter (3) rückgeführt und teilweise aus dem Kreislauf entnommen. Das zellfreie Permeat passiert entweder einen Ca-selektiven Ionenaustauscher (6) oder eine Nanofiltrationseinheit (7), deren (lactosehaltiges) Retentat wiederum in den Fermenter zurückgeleitet oder auch direkt einer weiteren Aufarbeitung zugeführt wird. Die so gereinigte Fermentationsbrühe wird anschließend in einer Elektrodialyseeinheit (8) einer bipolaren Elektrodialyse unterworfen. Dabei entsteht als Diluat das gewünschte gereinigte Abwasser, ferner ein saures Konzentrat, das die Milchsäure enthält und zur weiteren Reinigung einer monopolaren Elektrodialyse unterworfen oder durch einen Ionenaustauscher geleitet werden kann, sowie ein basisches Konzentrat, das wiederum dem Vorlagebehälter (2) zugeführt werden kann.

Die in Figur 13 dargestellte Vorrichtung zeigt eine Ultrafiltrationseinheit (1), in der das Molkereiabwasser vorbehandelt wird. Der Vorlagebehälter (2) besteht hier aus zwei Puffertanks, in die Molkereiabwasser aus (1) und Lauge aus einem Behälter (4) eingeleitet werden kann, mit Rührwerken und mit Bodenöffnungen zum Abzug von z.B. Calciumhydrogenphosphat. Der Zusatz-Stoffbehälter (3) der hier ebenfalls zweifach vorhanden ist, ist sterilisierbar und bevorzugt temperierbar und dient z.B. zur enzymatischen Hydrolyse von vorher abgetrenntem Retentat oder zur Vorbereitung anderer Zusatzstoffe. Die entsprechenden Zusatzstoffe werden in den Zulaufstrom aus dem Puffertank in entsprechender Konzentration (Verhältnismengenregelung) dosiert und in den Reaktor (5) geführt. Der Laugenbehälter (4) besteht aus laugebeständigem Material. Er wird bevorzugt, aber nicht zwingend, mit in der bipolaren Elektrodialyse gewonnenener Lauge gespeist und bei Bedarf mit frischer Lauge nachgeschärft. Er ist mit einer Füllstandsüberwachung versehen. Durch Dosierpumpen werden Laugeströme in die Puffertanks und in den Reaktor dosiert. Der Reaktor (5) ist einmal als Rührkesselreaktor und darunter - als Alternative - als Wirbelschichtreaktor dargestellt. Er weist einen pH-Staten, einen Füllstandsregler, eine Temperaturmeß- und -regeleinheit und einen Zuflußregler auf. Aus dem Rührkesselreaktor wird ein Umlaufvolumenstrom abgezogen, über eine Membraneinheit geführt und wieder in den Reaktor zurückgeführt. Ein zweiter Volumenstrom wird als sogenannter Bleedstrom direkt hinter der Filtrationseinheit oder direkt aus dem Fermenter abgezogen. Dieser Strom wird durch eine Verhältnismengenregelung in ein bestimmtes Verhältnis zum Permeatstrom aus der Filtrationseinheit gesetzt. Aus dem Wirbelschichtreaktor wird ein Volumenstrom am Kopf des Reaktors abgeführt und unten in den Reaktor zentral eingeführt, um das Wirbelbett zu fluidisieren. Ein weiterer Volumenstrom wird abgeführt, um das Reaktorvolumen konstant zu halten. Die Filtrationseinheit (6), hier zweisträngig ausgelegt, wird durch den Umlaufvolumenstrom aus dem Fermenter gespeist. Sie ist mit einer Vorrichtung zur externen Rückspülung der Module ausgestattet. Das Permeat der Einheit (6) wird über die

gekoppelte Füllstandsregelung des Fermenters mit der Verhältnismengenregelung zwischen Bleed- und Permeatstrom eingestellt. Das Permeat gelangt anschließend direkt, über die Nanofiltrationseinheit (7) oder eine Ionenaustauschereinheit (8) zum Elektrodialysemodul (9). Das Retentat der Nanofiltration kann wiederum zum Reaktor (5) zurückgeführt oder aber abgeführt werden. Die Ionenaustauschereinheit (8) besteht hier aus zwei Säulen, die wechselweise kontinuierlich vom Filtrationspermeat durchströmt werden. Hinter den Säulen befindet sich ein Meßgerät zur Messung der Beladung des Austauschers sowie eine Anordnung, die bei voller Säule automatisch auf die andere Säule umschaltet. Regeneration erfolgt durch nicht dargestelltes Durchleiten von Säure und Lauge aus entsprechenden Vorratsbehältern durch die stillgelegte Säule. Die Elektrodialyse (9) umfaßt ein oder mehrere Elektrodialysestacks, in denen die monopolaren Ionenaustauschermembranen und die bipolaren Membranen entsprechend angeordnet sind. Zwei Diluatbehälter werden abwechselnd mit dem - fakultativ nachgereinigten - Permeat der Filtrationseinheit (6) gefüllt, das kontinuierlich anfällt, wobei der jeweils andere Behälter im Kreislauf (nicht dargestellt) über das Elektrodialysemodul gepumpt wird. Der Kreislauf ist mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät ausgestattet. Wird ein bestimmter Wert unterschritten, wird auf den anderen Behälter umgeschaltet, während der erste mit der nun abkonzentrierten Flüssigkeit automatisch entleert und dann kontinuierlich mit frischem Permeat-Zulauf gefüllt wird. Die in der Elektrodialyseeinheit anfallende Lauge und Milchsäure wird in zwei weiteren Behältern gesammelt, wobei auch Lauge und Milchsäure entweder im Kreislauf geführt werden, bis eine gewünschte Konzentration erreicht ist, oder aber kontinuierlich aus den Behältern abgenommen werden können. Der Laugenbehälter ist über eine Leitung mit dem Laugenbehälter (4) verbunden, der wiederum die Pufferbehälter (2) und den Reaktor (5) mit Lauge versorgt.

Die gezeigte Vorrichtung ist selbstverständlich variabel und wird vom Fachmann entsprechend angepaßt, wenn andere vorstehend beschriebene Ausführungsformen des Verfahrens realisiert werden sollen.

**Ansprüche:**

1. Verfahren zum Reinigen von Molkereiabwasser, umfassend die folgenden Stufen:
  - 5 (a) Vorbehandeln des Abwassers mit Base;
  - (b) Einführen des vorbehandelten Abwassers in einen Fermenter, anaerobes Fermentieren der im Abwasser vorhandenen Lactose zu Milchsäure und Nachreinigen der im Fermenter gebildeten Fermentationsbrühe;
  - 10 (c) Abkonzentrieren des Lactats im Abwasser und Aufkonzentrieren von Milchsäure und Base mit Hilfe bipolarer Elektrodialyse.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß das Vorbehandeln des Abwassers mit einer Base, ausgewählt unter Alkalihydroxid, Alkalicarbonat und/oder Ammoniumverbindungen, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß der pH-Wert des Abwassers beim Vorbehandeln auf  $\geq 7$  eingestellt wird und/oder daß die zugesetzte Menge an Base ausreicht, um den größten Teil der im Abwasser vorhandenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen auszufällen.
- 25 4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, das Einführen des vobehandelten Abwassers in den Fermenter derart erfolgt, daß im Fermenter ein für die Fermentationsorganismen günstiger oder optimaler pH-Wert eingestellt und  
30 aufrechterhalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des pH-Wertes im Fermenter durch  
Einstellen des pH-Wertes des zugeführten Abwassers oder  
35 durch Einstellen des Volumenzustroms des vorbehandelten Abwassers erfolgt.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das anaerobe Fermentieren ohne Zusatz einer externen  
Stickstoffquelle für die Mikroorganismen durchgeführt wird.
- 5
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß durch Zugabe von Enzymen wie Proteasen in das Abwasser  
Hydrolyseprodukte von internen Stickstoffverbindungen  
10 erzeugt werden, die während der Fermentation als  
Stickstoffquelle für die Mikroorganismen verfügbar sind.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß das Fermentieren in einem Rührkesselreaktor erfolgt und  
die Zellen aus der den Fermenter verlassenden  
Fermentationsbrühe zum Nachreinigen mit Hilfe einer  
Filtrationseinheit zurückgehalten und teilweise oder ganz  
rückgeführt werden.
- 20
9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die den Fermenter verlassende Fermentationsbrühe zum  
Nachreinigen durch calciumselektives Ionenaustauschmaterial  
25 geleitet wird, bevor sie der bipolaren Elektrodialyse  
unterworfen wird.
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 daß die den Fermenter verlassende Fermentationsbrühe zum  
Nachreinigen durch eine Nanofiltrationseinheit geleitet  
wird, bevor sie der bipolaren Elektrodialyse unterworfen  
wird.

11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die bipolare Elektrodialyse mit Hilfe von bipolaren  
Mehrschichtmembranen durchgeführt wird, wobei diese  
5 Membranen hergestellt wurden, indem eine erste  
ionenselektive Schicht aus einer ersten Polymerlösung in  
Gegenwart einer solchen Menge an Wasserdampf erzeugt wird,  
daß einerseits eine Kondensation des Wassers vermieden wird  
und andererseits die Mischungslücke im Phasendiagramm  
10 Polymer/Lösungsmittel/Wasser erreicht wird, worauf auf  
derjenigen Seite der gebildeten ionenselektiven Schicht, die  
dem Wasserdampf ausgesetzt worden war, eine zweite  
ionenselektive Schicht mit entgegengesetzter Ladung erzeugt  
wird.
12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die den Fermenter verlassende Fermentationsbrühe nach  
dem Nachreinigen batchweise der bipolaren Elektrodialyse  
20 unterworfen wird und die die Elektrodialyseeinheit  
verlassenden sauren und basischen Produktströme  
kontinuierlich abgenommen werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 daß die den Fermenter verlassende Fermentationsbrühe nach  
dem Nachreinigen kontinuierlich der bipolaren Elektrodialyse  
unterworfen wird, dort auf eine Diluatkonzentration von  
nicht weniger als etwa 10 g/l abkonzentriert wird und  
anschließend batchweise einer monopolaren Elektrodialyse  
30 unterworfen wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,  
daß das bei der monopolaren Elektrodialyse gewonnene  
35 Natriumlactat der Fermentationsbrühe wieder zugemischt wird,  
bevor diese der bipolaren Elektrodialyse unterworfen wird.



15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,

daß die den Fermenter verlassende Fermentationsbrühe nach dem Nachreinigen zwei nacheinander ablaufenden bipolaren Elektrodialysen unterworfen wird, wobei die in der zweiten Elektrodialyse anfallende Milchsäurelösung und/oder die in der zweiten Elektrodialyse anfallende Base den entsprechenden in der ersten Stufe anfallenden Produkten zugemischt wird/werden.

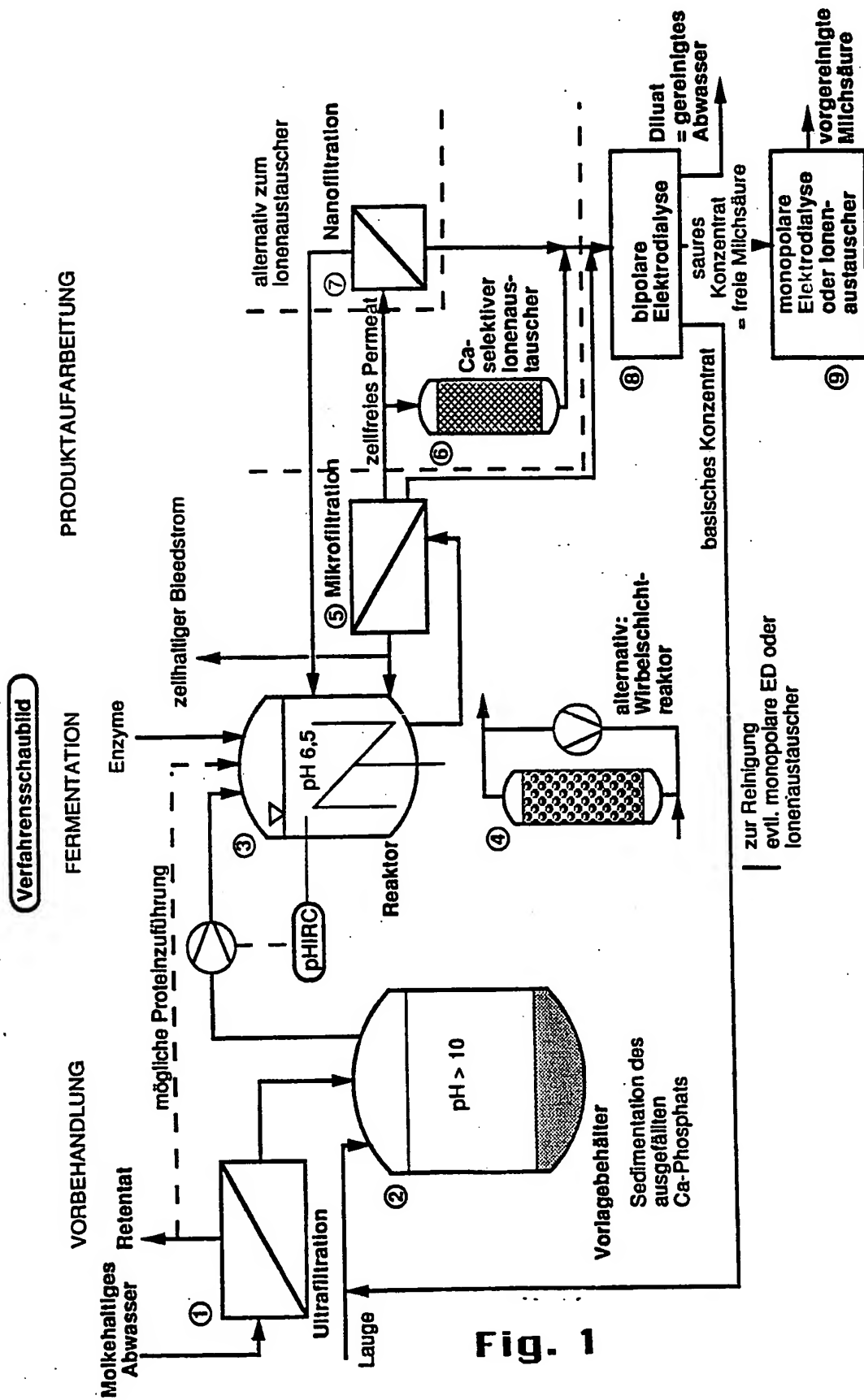
16. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 15, umfassend:

- mindestens einen Vorlagebehälter (2),
- einen Laugebehälter (4)
- einen Fermenter (5), bevorzugt einen Rührkessel- oder Wirbelschichtreaktor mit
  - (a) einer Zellrückhalteinrichtung (6) und/oder
  - (b) einer nachgeschalteten Nanofiltrationseinheit (7) und/oder
  - (c) mindestens einen nachgeschalteten Ca-selektiven Ionenaustauscher (8)
- sowie
- eine Elektrodialyseeinheit (9) mit einem oder mehreren Elektrodialysestacks mit bipolaren Membranen und mit Behältern für der Einheit (8) zuzuleitendes Diluat und aufzufangende Lauge und Milchsäure, wobei der Laugenbehälter mit dem Laugenbehälter (4) zur Rückführung von bei der Elektrodialyse angefallener Lauge in den Kreislauf verbunden ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Fermenter (5) mit einem pH-Staten ausgerüstet ist, der den pH-Wert im Fermenter mißt und die Zudosierung der basischen Flüssigkeit aus dem Vorlagebehälter (2) so reguliert, daß der genannte pH-Wert einen günstigen Bereich aufweist.

18. Vorrichtung nach Anspruch 16 oder 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Zellrückhalteeinrichtung (6) Membranen, z.B.  
Mikrofiltrationsmembranen und bevorzugt keramische  
5 Mehrkanalrohrmodule mit Porendurchmessern von etwa 0.2  $\mu\text{m}$   
umfaßt und/oder mit einer Einrichtung zur externen  
Rückspülung der Module ausgestattet ist.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch  
10 gekennzeichnet, daß Vorlagebehälter (2)  
Zellrückhalteeinrichtung (6) Ionenaustauscher (8) und/oder  
Behälter für der Elektrodialyseeinheit (9) zuzuleitendes  
Diluat doppelt vorhanden und parallel so geschaltet sind,  
daß jeweils eine der beiden Einheiten im kontinuierlichen  
15 Verfahren eingesetzt ist, während die andere außer  
Verfahrensbetrieb ist, um regeneriert, gereinigt, befüllt  
oder dergleichen zu werden.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch  
20 gekennzeichnet, daß die Elektrodialyseeinheit (9) zwei  
Diluatbehälter, die abwechselnd befüllt werden, wobei jeder  
dieser Behälter an einen das/die Elektrodialysestack(s)  
durchfließenden Kreislauf angeschlossen werden kann, wobei  
ein Leitfähigkeitsmeßgerät vorgesehen ist, das bei  
25 Unterschreiten eines bestimmten Wertes des Diluates den  
jeweiligen Behälter in den Kreislauf einschaltet, sowie  
einen Behälter für Milchsäure und einen Behälter für Lauge  
umfaßt, die jeweils an einen ebenfalls das/die  
Elektrodialysestack(s) durchfließenden Kreislauf  
30 angeschlossen sind.
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Elektrodialyseeinheit (9) ein  
Elektrodialysestack mit bipolaren Membranen und  
35 Kationenaustauscher-Membranen mit niedrigen Transportzahlen  
für Calcium umfaßt.

1 / 7



ERSATZELATT

2 / 7

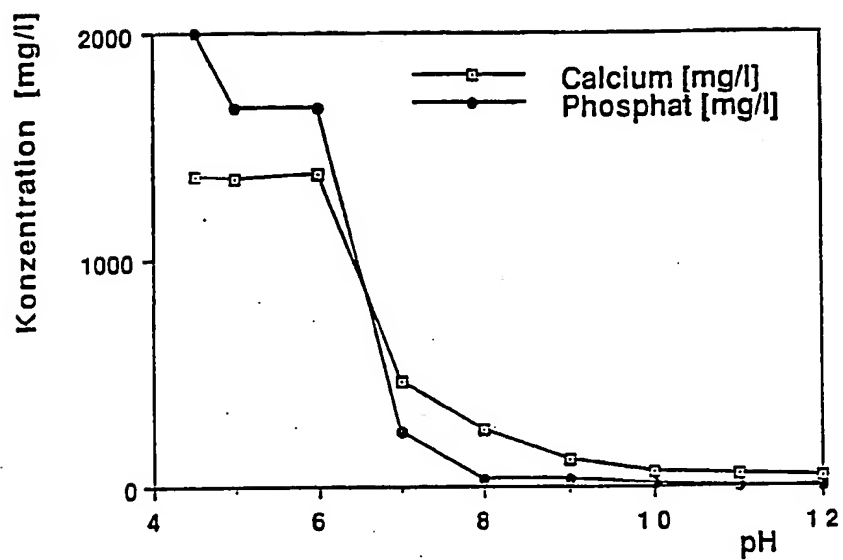


Fig. 2

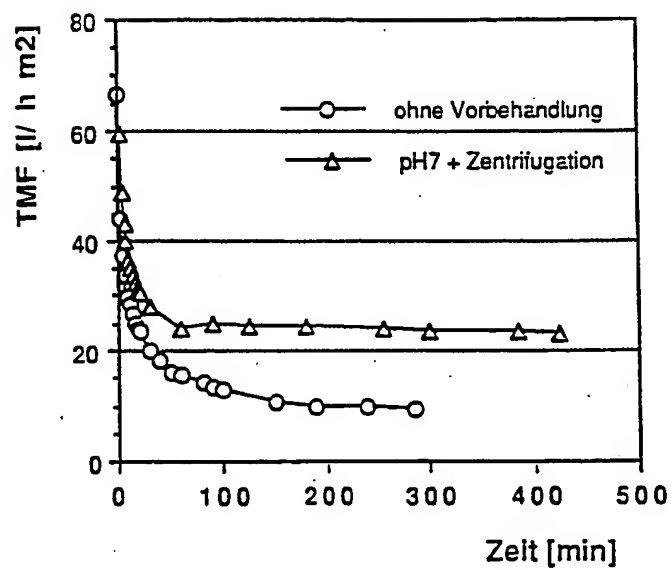


Fig. 3

3 / 7

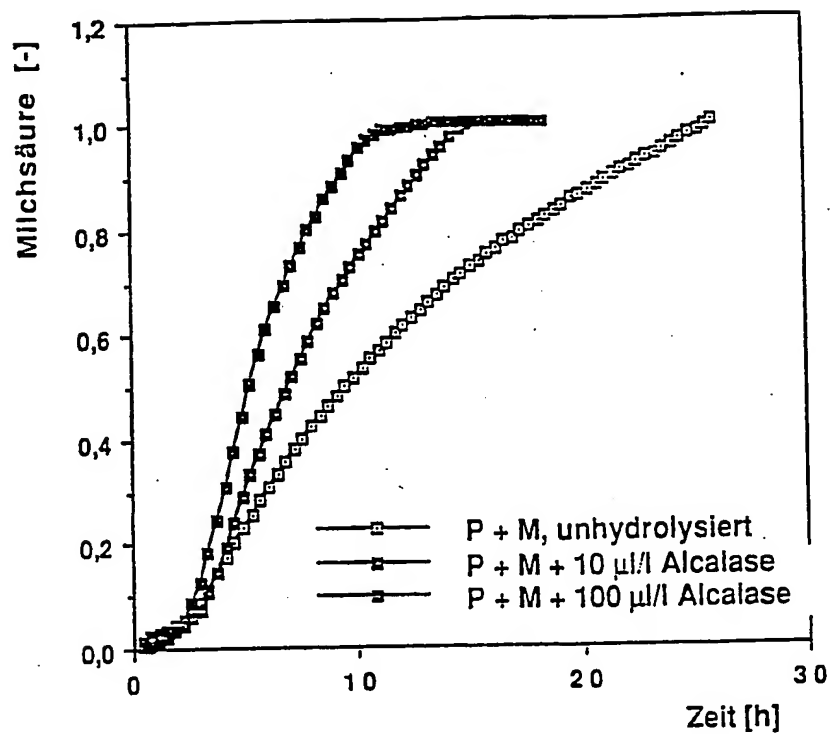


Fig. 4

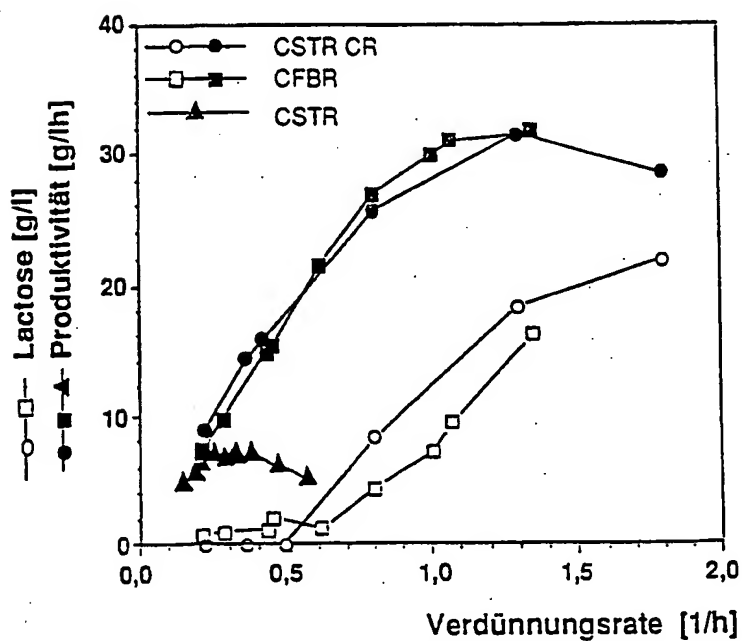


Fig. 5

4/7

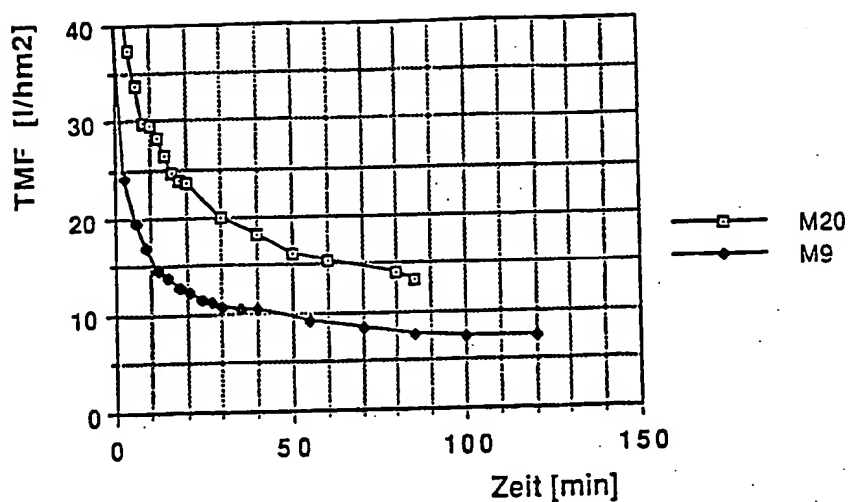


Fig. 6

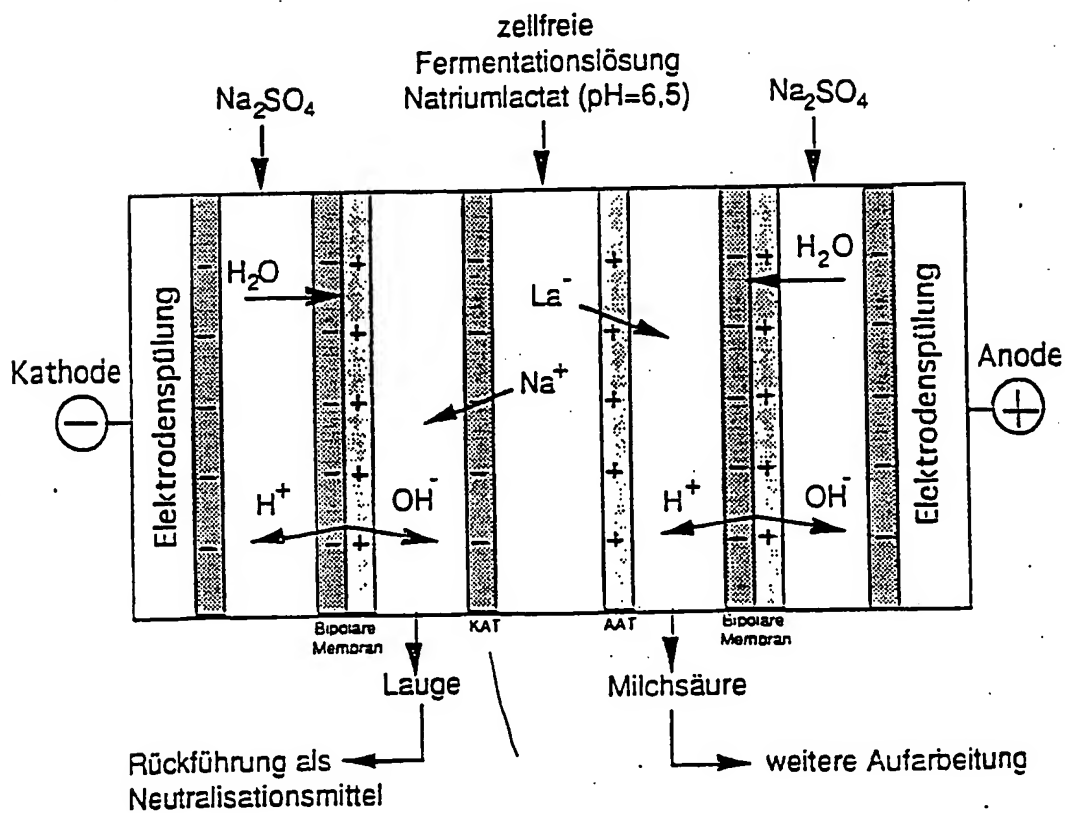


Fig. 7

5 / 7

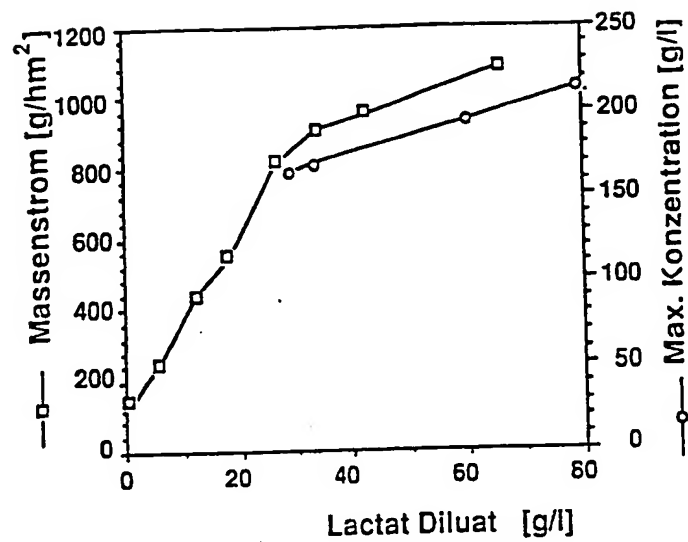


Fig. 8

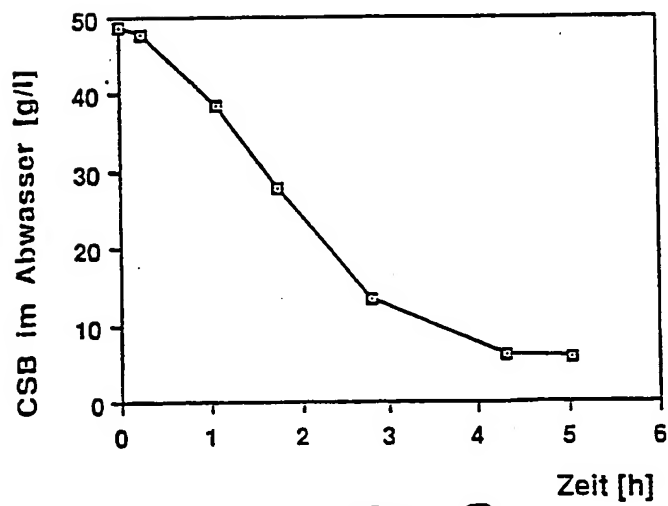


Fig. 9

ERSATZBLATT

6 / 7

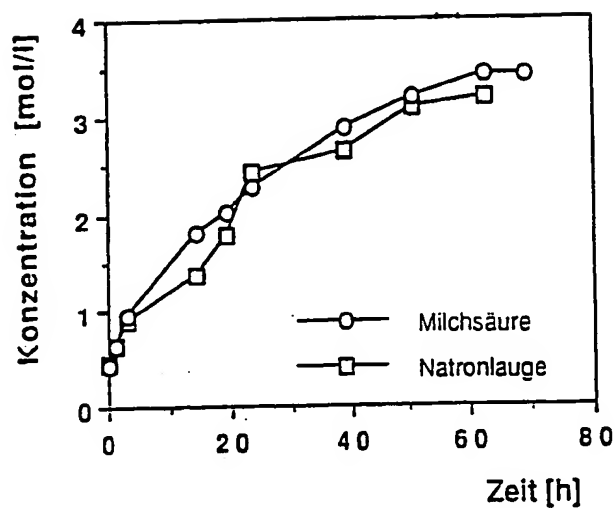


Fig. 10

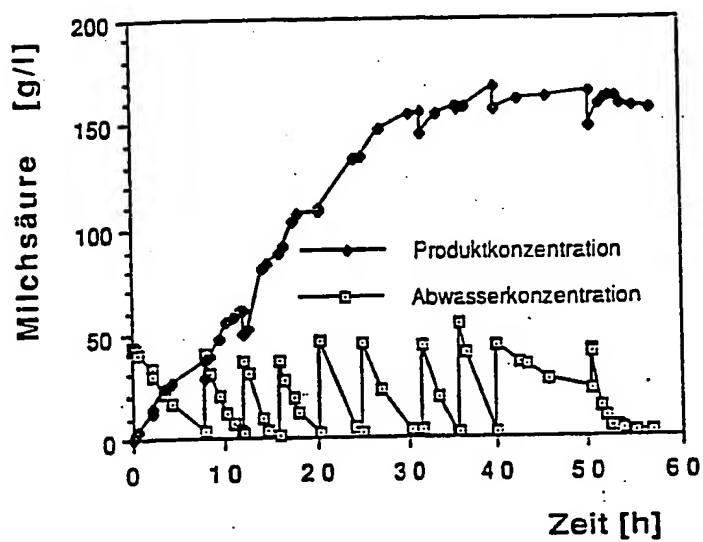


Fig. 11

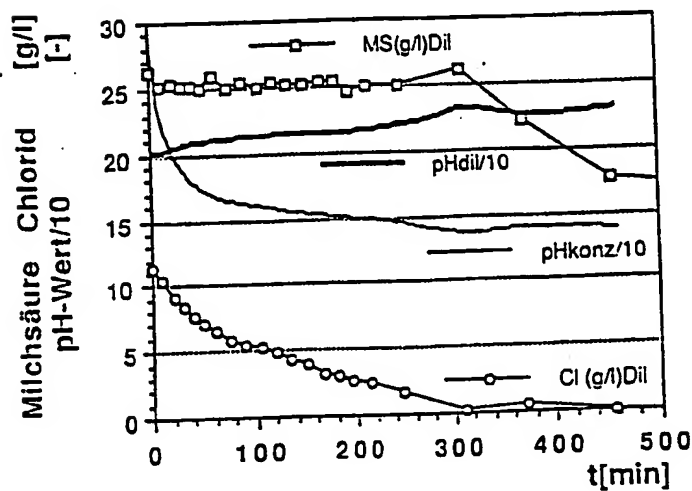


Fig. 12





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 95/00722

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>6</sup>: C 02 F 3/28, C 12 P 7/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>6</sup>: C 02 F, C 12 P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 393 818 (MICHIGAN BIOTECHNOLOGY) 24 October 1990 (24.10.90), Abstract; Claims 1,9 (cited in the application)	1,9
A	EP, A 0 265 409 (SYNFINA-OLEOFINA) 27 April 1988 (27.04.88) Claims 1,2 (cited in the application)	1,9
A	EP, A, 0 072 010 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 16 February 1983 (16.02.83), Example 2; Claims 1,2;	1,9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 1995

Date of mailing of the international search report

04 October 1995

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 95/00722

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Page 4, Lines 21-24	
A	EP, A, 0 055 382 (SCHANZE RUDOLF), 07 July 1982 (07.07.82), Abstract; Claim 6.	1
A	EP, A, 0 346 983 (COOPERATIVE VEREINIGUNG) 20 December 1989 (20.12.89), Claim 1; Page 4, Line 12 (cited in the application)	1
A	WO, A, 89/01 510 (ETABLISSEMENT BOLL), 23 February 1989 (23.02.89), Claims 1,2,4.	1
A	FR, A, 2 555 200 (CENTRE NATIONAL) 24 May 1985 (24.05.85), Claims 1,7 (cited in the application)	1,16
A	FR, A, 2,674 865 (SOCIETE ANGEVINE) 9 October 1992 (09.10.92), Page 1, lines 5-8; Claims 1-3.	1,7
	-----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/DE 95/00722

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 02 F 3/28, C 12 P 7/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK 6

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C 02 F, C 12 P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A, 0 393 818 (MICHIGAN BIOTECHNOLOGY) 24 Oktober 1990 (24.10.90), Zusammenfassung; Ansprüche 1,9 (in der Beschreibung genannt).	1,9
A	EP, A, 0 265 409 (SYNFINA-OLEOFINA) 27 April 1988 (27.04.88), Ansprüche 1,2 (in der Beschreibung genannt).	1,9
A	EP, A, 0 072 010 (HOECHST AKTIENGESellschaft) 16 Februar 1983 (16.02.83), Beispiel 2; Ansprüche 1,2;	1,9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28 August 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04-10-1995

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

WILFLINGER e.h.

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	Seite 4, Zeilen 21-24. --	
A	EP, A, 0 055 382 (SCHANZE RUDOLF) 07 Juli 1982 (07.07.82), Zusammenfassung; Anspruch 6. --	1
A	EP, A, 0 346 983 (COÖPERATIVE VEREINIGUNG) 20 Dezember 1989 (20.12.89), Anspruch 1; Seite 4, Zeile 12 (in der Beschreibung genannt). --	1
A	WO, A, 89/01 510 (ETABLISSEMENT BOLL) 23 Februar 1989 (23.02.89), Ansprüche 1,2,4. --	1
A	FR, A, 2 555 200 (CENTRE NATIONAL) 24 Mai 1985 (24.05.85), Ansprüche 1,7 (in der Beschreibung genannt). --	1,16
A	FR, A, 2 674 865 (SOCIETE ANGEVINE) 09 Oktober 1992 (09.10.92), Seite 1, Zeilen 5-8; Ansprüche 1-3. -----	1,7

# BEST AVAILABLE COPY

## ANHANG

zum internationalen Recherchen-  
bericht über die internationale  
Patentanmeldung Nr.

## ANNEX

to the International Search  
Report to the International Patent  
Application No.

## ANNEXE

au rapport de recherche inter-  
national relatif à la demande de brevet  
international n°

PCT/DE 95/00722 SAE 111724

In diesem Anhang sind die Mitglieder  
der Patentfamilien der im obenge-  
nannten internationalen Recherchenbericht  
angeführten Patentdokumente angegeben.  
Diese Angaben dienen nur zur Unter-  
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family  
members relating to the patent documents  
cited in the above-mentioned inter-  
national search report. The Office is  
in no way liable for these particulars  
which are given merely for the purpose  
of information.

La présente annexe indique les  
membres de la famille de brevets  
relatifs aux documents de brevets cités  
dans le rapport de recherche inter-  
national visée ci-dessus. Les renseigne-  
ments fournis sont donnés à titre indica-  
tif et n'engagent pas la responsabilité  
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP A1 393818	24-10-90	AU A1 49384/90 JP A2 2286090	25-10-90 26-11-90
EP A1 265409	27-04-88	DK A0 4779/87 DK A 4779/87 LU A 86584	14-09-87 16-03-88 05-04-88
EP A2 72010	16-02-83	AR A1 228194 AT E 30049 AU A1 87015/82 BG A3 36940 BR A 8204684 CA A1 1195629 DD A5 202588 DE A1 3131717 DE C0 3277418 DK A 3591/82 EP A3 72010 EP B1 72010 EP A1 14753 EP A5 14753 EP A1 8305825 EP A0 8305825 EP A 8305825 FR A 780008 HU B 190406 IL A0 66495 JP A2 58036394 JP B4 3057756 JP A2 42352177 JP B4 6046942 NO A 8222723 PL A1 1327853 PL B1 1327853 PT A 75405 PT B 75405 RO A3 186257 SU A3 1139375 US A 4467034 ZA A 8205778	31-01-83 15-10-87 12-05-87 15-02-88 02-08-88 22-10-88 21-09-88 03-03-89 05-11-89 12-02-89 15-08-89 20-09-89 16-04-90 13-05-90 16-07-90 09-08-90 12-08-90 26-09-90 29-09-90 04-12-90 03-09-91 08-09-92 23-06-92 14-02-93 28-03-93 01-07-93 01-09-93 31-05-93 16-03-93 07-02-93 21-08-93 29-06-93
EP A2 55382	07-07-82	AT E 14596 DE A1 3049381 DE C0 3171609 EP A3 55382 EP B1 55382 IE B 52189	15-08-83 29-07-83 05-09-83 20-04-84 31-07-84 05-08-87
EP A2 346983	20-12-89	AT E 102653 DE C0 68913595 DE T3 68913595 EP A3 346983 EP B1 346983 ES T3 3061940 JP A2 3027291 NL A 8801516 US A 5002881	15-03-94 14-04-94 16-06-94 03-01-90 09-03-94 16-12-94 05-02-91 02-01-90 26-03-91
WO A1 8901510	23-02-89	AU A1 22689/89 EP A1 394273 EP AF 2007981 FR A1 2619124 FR B1 2619124	09-03-89 31-10-90 01-07-89 10-02-89 20-04-90
FR A1 2555200	24-05-85	FR B1 2555200	25-07-86